

SEALING MATERIAL FOR SSG CONSTRUCTION METHOD**Publication number:** JP10205013 (A)**Publication date:** 1998-08-04**Inventor(s):** CHINAMI MAKOTO; OKAMOTO TOSHIHIKO; SAKAGUCHI MASAFUMI; TAKASE JUNJI**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** *E04B1/682; C09K3/10; E04B1/68; C09K3/10; (IPC1-7): E04B1/682; C09K3/10***- European:****Application number:** JP19970300642 19971031**Priority number(s):** JP19970300642 19971031; JP19960308870 19961120**Abstract of JP 10205013 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sealing material for SSG construction method having characteristics of a silicone sealing material, which does not make glass dirty, by using a saturated hydrocarbon polymer as an essential component, which is liquid in room temperature and chemically crosslinkable and curable. **SOLUTION:** A sealing material for SSG construction method is produced by using as an essential component a saturated hydrocarbon polymer which is liquid in room temperature and chemically crosslinkable and curable. A saturated hydrocarbon polymer having a hydrolysis group combined to silicon atom and having a group containing silicon which is crosslinkable by forming a siloxane bond, that is, at least one reactive silicon group shown in the general formula (1) at the end of the molecular chain is used.; When this curable compound is applied for SSG construction, a stable adhesiveness can be obtained against an article for a long time. And it does not make dirty glass or the like and favorable weather-proof property, weather-resistant adhesiveness, and heat-resistance, and water-proof adhesiveness are obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-205013

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

E 0 4 B 1/682

E 0 4 B 1/68

L

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平9-300642

(22)出願日 平成9年(1997)10月31日

(31)優先権主張番号 特願平8-308870

(32)優先日 平8(1996)11月20日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000941

鍾源化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 千波 誠

神戸市垂水区舞子台6丁目6-512

(72)発明者 岡本 敏彦

神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

(72)発明者 坂口 雅史

加古川市加古川町溝之口2丁目109

(72)発明者 高瀬 純治

明石市西明石町5丁目5番20号

(54)【発明の名称】 S S G構法用シーリング材

(57)【要約】

【課題】シリコーン系シーリング材をS S G構法に用いた場合、特に4辺S S G構法の場合、シリコーンに起因するすじ状の汚れがガラスおよび石材上に付きやすく、ガラス汚染としてビル的美観を損なうばかりでなく、汚れをクリーニングするためにゴンドラレールを設計時に考慮しなくてはならないという設計上の課題も存在する。本発明の目的は、従来のシリコーン系S S G構法用シーリング材の諸特性を持ち、かつ、ガラス石材汚染性のない新規なS S G構法用シーリング材料を得ることにある。

【解決手段】本発明の目的は、下記の成分(A)(B)(C)および(D)を必須成分としてなるS S G構法用組成物により解決される。

(A)分子鎖末端に少なくとも1個の加水分解性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体 (B)光安定剤

(C)硬化触媒

(D)接着性付与剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温では液状であり、化学的に架橋硬化し得る飽和炭化水素系重合体を含有するSSG構法用シーリング材。

【請求項2】 SSG構法用シーリング材が、SSG構法における防水用シーリング材である請求項1記載のSSG構法用シーリング材。

【請求項3】 飽和炭化水素系重合体が、シラノール縮合反応、ヒドロシリル化反応あるいはウレタン結合によって架橋する飽和炭化水素系重合体である請求項1記載のSSG構法用シーリング材。

【請求項4】 飽和炭化水素系重合体が一般式(1)で表される基を有するシラノール縮合反応により架橋する重合体である請求項3記載のSSG構法用シーリング材。

【請求項5】 飽和炭化水素系重合体が、ヒドロシリル化反応により架橋する重合体である請求項3記載のSSG構法用シーリング材。

【請求項6】 光安定剤としてNi化合物を含有する請求項1記載のSSG構法用シーリング材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室温では液状であり、化学的に架橋硬化し得る飽和炭化水素系重合体を必須成分としてなるSSG構法用シーリング材に関する。

【0002】

【従来の技術】図1に、SSG構法の概念図を示す。SSG構法とは、建築物の窓や外壁を構成する板ガラスをサッシの溝にはめ込んで支持・固定するのではなく、図1に示すようにシリコンゴム系等の構造用シーラントを板ガラスと支持部材との隙間に充填して構造接着系を形成し、板ガラスに加わる種々の外力に対して安全に支持・固定することを目的とした構法である。SSG構法における構造用シーラントの役割は、ガラスを構造的に接着用形材に固定し、ガラスが受ける風荷重を接着用形材に全て伝達することである。また、その性能を長期間にわたって維持し続けることである。従って構造用シーラントとしての要求特性としては、以下の項目が挙げられる。

(接着性)

- ・接着強度が強いこと
- ・ガラス・接着用形材への接着性が良いこと
- ・耐久性が良いこと

(物性)

- ・モジュラスが高いこと
- ・適度な柔軟性があること

(作業性)

- ・硬化が早く、作業性が良いこと

これらの要求特性を満たすシーリング材として、現在シリコン系シーリング材が、一般に使用されている。

【0003】また、防水用シーラントは、構造用シーラントが水に接触して劣化することを防ぐために重要であると一般に認識されている。この場合、被着体はガラスとガラスあるいはガラスとバックアップ材（ポリエチレン系、ポリウレタン系の発泡体、およびシリコン系のソリッドと発泡体が通常使用される）であり、既用途にもシリコン系シーリング材が主として用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】シリコン系シーリング材をSSG構法に用いた場合、シリコンに起因するすじ状の汚れがガラス上に付きやすく、ガラス汚染としてビルの美観を損なうばかりでなく、汚れをクリーニングするためにゴンドラレールを設計時に考慮しなくてはならないという設計上の課題も存在する。本発明の目的は、懸かる現状を鑑み、従来のシリコン系SSG構法用シーリング材の諸特性（特にガラス耐候接着性）を持ち、かつ、ガラス汚染性のないSSG構法用シーリング材料を得ることにある。

【0005】

【問題点を解決する為の手段】本発明者らは、この目的を達成する為に検討を重ねた結果、上記諸特性を同時に満足させる技術を見いだした。このことにより、前記目的を達成しうるSSG構法用シーリング材料を得ることができ、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、室温では液状であり、化学的に架橋硬化し得る飽和炭化水素系重合体を必須成分としてなるSSG構法用シーリング材に関する。

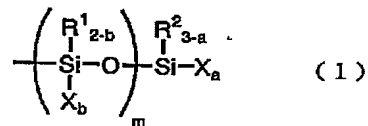
【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の飽和炭化水素系重合体の1番目のものとして、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基、すなわち、反応性ケイ素基を分子鎖末端に少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体を使用される。本発明の飽和炭化水素系重合体は、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。

【0007】反応性ケイ素基としては、一般式(1)

【0008】

【化1】

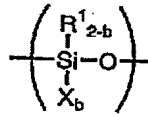


【0009】(式中、R¹ およびR² はいずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、

炭素数7~20のアラルキル基または(R'), SiO-(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個のR'は同じか異なる)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく、異なってもよいし、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく、異なってもよい、aは0、1、2または3、bは0、1または2であって、a+mbは1以上であり、また、m個の

【0010】

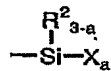
【化2】



【0011】におけるbは同じでなくてもよい。mは0または1~19の整数で表される基があげられる。加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、(a+mb)は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。特に、式

【0012】

【化3】



【0013】(式中、R²、X、aは前記と同じ)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。飽和炭化水素系重合体1分子中の反応性ケイ素基は1個以上であり、1、1~5個あることが好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。反応性ケイ素基は、飽和炭化水素系重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。また、これら反応性ケ

イ素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独あるいは2種以上併用することができる。

【0014】本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすいので好ましい。

【0015】イソブチレン系重合体は、単量体単位すべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合体を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、β-ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-тетラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0016】また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用しうる基が多くなり、得られる組成物の接着性が向上する。水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。また、本発明に用い

る反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソブレンなどのポリエン化合物のような重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下、さらには5%以下、とくには1%以下の範囲で含有させてもよい。

【0017】飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500~30,000程度であるのが好ましく、とくに1,000~15,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。次に反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニファー法と呼ばれる重合法（イニファーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特開昭63-6003号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開昭64-38407号の各明細書などに記載されている。また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とするモノマー中に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に際して、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。前記水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を-ONaや-OHなどのオキシメタル基にした後、一般式(2)：

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^3-\text{Y} \quad (2)$$

（式中、Yは塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、R³は-R⁴-、-R⁴-OCO-または-R⁴-

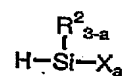
CO-(R⁴は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が好ましい)で示される2価の有機基で、-CH₂-, -R"-C₆H₅-, -CH₂-(R"は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれる2価の基がとくに好ましい)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体（以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう）が製造される。

10 【0018】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのごときアルカリ金属；NaHのごとき金属水素化物；NaOCH₃のごとき金属アルコキシド；NaOH、KOHなどのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(2)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(2)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体をうることができる。

【0019】前記一般式(2)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブチニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様、たとえば、一般式(1)で表される基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物、好ましくは一般式：

【0020】

【化4】



【0021】（式中、R²、X、aは前記に同じ）で示される化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。前記一般式(1)で表される基に

水素原子が結合したヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0022】前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などくらべて、著しく耐性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので湿気遮断性や耐水性がよく、ガラス、アルミなどの各種無機質基材に対して優れた接着性能を有するとともに、湿気遮断性の低い硬化物になる。

【0023】上記シラノール縮合反応により架橋し得る飽和炭化水素系重合体の縮合触媒は、シラノール縮合触媒として従来公知のものである。その具体例としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の錫カルボン酸塩類；ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチル錫ジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生

成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール複合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0024】このシラノール硬化触媒の配合量は、飽和炭化水素系重合体100重量部に対して0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部が更に好ましい。硬化触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、硬化触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0025】さらに2番目の方法として、本発明におけるSSG構法用シーリング材は、下記の成分（1）、（2）、（3）を必須成分としてなる組成物からも得られる。

（1）分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有する飽和炭化水素系重合体

（2）分子中に少なくとも1個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

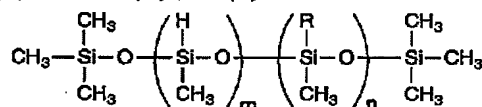
（3）ヒドロシリル化触媒

（1）成分は、分子中に少なくともヒドロシリル化反応可能な1個のアルケニル基を有する分子量100000以下の飽和炭化水素系重合体である。ここで、飽和炭化水素系重合体とは、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成されることを意味する。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。この飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、前述した通りである。前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量（GPC法、ポリスチレン換算）は500~100000程度であるのが好ましく、特に1000~40000程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。また、これらの製造方法としては、P06-291935やP0

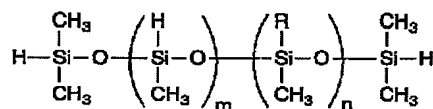
6-287241に記載されている。

【0026】(2)成分である硬化剤としては、分子内に少なくとも2個のヒドロシル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシル基1個とはSiH基1個をさす。従って、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシル基2個と計算する。

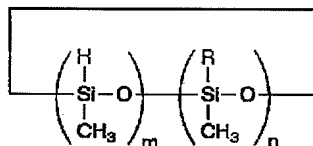
硬化剤としては、オルガノヒドロジェンポリシロキサ*



($10 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($10 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($2 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 18$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0028】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。また、(2)成分としては、オルガノヒドロジェンポリシロキサン残基を分子内に少なくとも2個含有する有機系硬化剤も好ましい。ここで言うオルガノヒドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、このような有機系硬化剤の好ましい例としては、一般式

(3)で表される有機系硬化剤が挙げられる。

*ンが好ましいものの一つに挙げられる。ここで言うオルガノヒドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、その構造について具体的に示すと、

【0027】

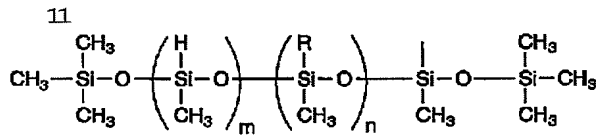
【化5】

(Xは少なくとも1個のヒドロシル基を含むオルガノヒドロジェンポリシロキサン残基、R¹は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基。aは2~4から選ばれる整数。)

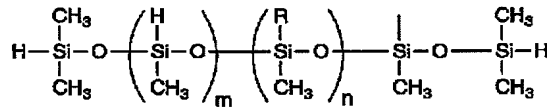
一般式(3)中、Xは少なくとも1個のヒドロシル基を含むオルガノヒドロジェンポリシロキサン残基を表すが、具体的に例示するならば、

【0029】

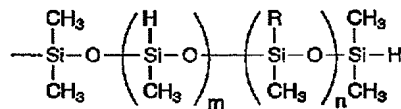
【化6】



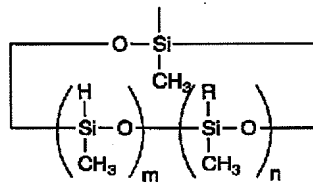
($1 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($0 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($0 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



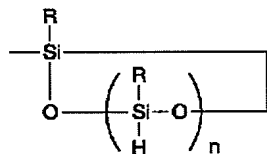
($1 \leq m+n \leq 19$ 、 $1 \leq m \leq 19$ 、 $0 \leq n \leq 18$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0030】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。上記の各種のヒドロシリル基含有基のうち、本発明の(2)成分であるヒドロシリル基含有硬化剤の(1)成分等の各種有機重合体に対する相溶性を損なう*

*可能性が少ないという点を考慮すれば、特に下記のものが好ましい。

【0031】

【化7】



[R=CH₃、C₂H₅、C₆H₅
n=1~6]

【0032】また、一般式(3)中、R¹は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であり制限はないが、各種有機重合体に対する相溶性、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。また、(2)成分としては分子中にオルガノヒドロジェンポリシロキサン残基以外の少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機系硬化剤も好ましい。この有機系硬化剤の好ましい例としては、一般式(4)で表される有機系硬化剤が挙げられる。

【0033】R²Xb (4)

(Xは少なくとも2個のヒドロシリル基を含む、オルガ

ノヒドロジェンポリシロキサン残基以外の基、R²は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基。bは1~4から選ばれる整数。)

一般式(4)中、Xを具体的に例示するならば、

-Si(H)_n(CH₃)_{3-n}、-Si(H)_n(C

₂H₅)_{3-n}、

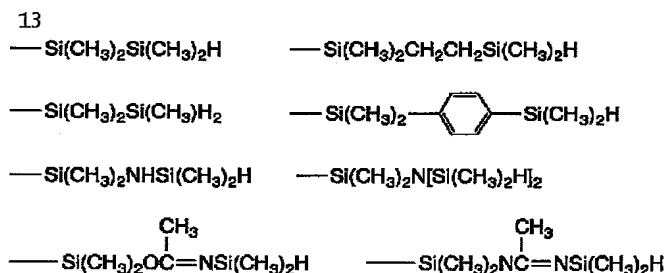
-Si(H)_n(C₆H₅)_{3-n}、(n=1~3)

-SiH₂(C₆H₁₃)

などのケイ素原子1個だけ含有する基、

【0034】

【化8】



【0035】などのケイ素原子2個以上含む基などが挙げられる。一般式(4)中、R²は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であり、制限はないが、各種有機重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。

【0036】一般式(3)、(4)中に含まれるヒドロシリル基の個数については少なくとも1分子中に2個あればよいが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が30より多くなると、

(2)成分である硬化剤の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ポイドやクラックの原因となる。

【0037】ヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；

白金-ビニルシロキサン錯体 {例えば、Pt_n(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)_n Pt[(MeViSiO)₄]_m}；
白金-ホスフィン錯体 {例えば、Pt(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄}；
白金-ホスファイト錯体 {例えば、Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄、
(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、Pt(acac)₂、また、アッシュビー(Ashby)の米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0038】また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、Rh/Al₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂・2H₂O、NiCl₂、TiCl₄、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシ

ロキサン錯体、Pt(acac)₂等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(1)成分中のアルケニル基1molに対して10⁻¹~10⁻⁸molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10⁻²~10⁻⁶molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10⁻¹モル以上用いない方がよい。

【0039】ここで述べる硬化性組成物においては、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。さらに本硬化性組成物の保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤としては、本発明の(2)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾールサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-メルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられ、特にポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾール、ベンゾチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけではない。

【0040】また、3番目の方法として、本発明のSSG構法用シーリング材は、下記の成分(1)、(2)の混合物、あるいは(3)を必須成分としてなる組成物から得られる。

(1)分子中に1.5~4.0個の水酸基を有する飽和炭化水素系重合体

(2)分子中に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物

(3) 上記(1)と(2)とを反応させてなる分子中に1個より多くイソシアネート基を含有する飽和炭化水素系重合体

(1) および(3)の飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は前述した通りであり、好ましくは水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン重合体、あるいは両者の共重合体である。前記飽和炭化水素系重合体の数平均分子量は、500~10000のものが用いられる。数平均分子量が500より小さい場合には、その水添物を用いて得られる硬化物が良好な物性を有しない。また、10000を超えるばあいには前記重合体が良好な流動性を示さなくなり、硬化物作成等の操作が悪くなり好ましくない。このような事より、重合体の数平均分子量は上記範囲にあることが好ましく、特に2000~5000の範囲にあることが好ましい。

【0041】(2)の成分であるイソシアネート化合物は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物である。例えばトリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0042】硬化させる場合には、上記2成分(水酸基含有飽和炭化水素系重合体、イソシアネート化合物)とを混合して硬化させる方法(ワンショット法)が好ましい。ワンショット法による上記2成分の混合は、飽和炭化水素系重合体中の水酸基に対するイソシアネート基のモル比すなわちNCO/OH比として0.5~5の範囲である。この比が、0.5より小さい場合、硬化物に十分な強度が得られないし、反対に5を超える場合には架橋密度が高くなりすぎ十分な弾性を有する硬化物が得られない。この比は、好ましくは2~5の範囲であるのがよい。

【0043】硬化する際にポリイソシアネート化合物の他にポリオール、ポリアミン化合物を併用することも可能である。ポリオール化合物の例としては、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタンジオール等が、ポリアミン化合物としては、トリエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。硬化させる場合、これらの化合物は飽和炭化水素系重合体中の水酸基ポリオール、ポリアミン化合物のいずれの場合にもその使用量に特に制限はないが、重合体100重量部に対し1~250重量部の範囲で用いられる。

【0044】また、(3)の成分であるイソシアネート基を含有する飽和炭化水素系重合体は、上記水酸基含有飽和炭化水素系重合体とポリイソシアネート化合物とを反応させ、イソシアネート基を含有する重合体としてこれを硬化剤を用いて硬化する方法(ブレポリマー法)が用い得る。ブレポリマー法による場合、前述のNCO

/OHのモル比は、2.0~5.0の範囲で行われる。

比が、2.0よりも小さい場合には、未反応の水酸基が残留し、反応中に著しい粘度の上昇あるいは硬化が起こったり、貯蔵安定性が悪くなる(ゲル化する)等の問題を生じ好ましくない。反対に5.0を超える場合には、硬化物のゴム弾性を失う。場合によってはこれより多くのイソシアネート化合物を用い反応を行った後、減圧脱揮、溶媒留去等の方法にて過剰のイソシアネート化合物を除去する方法を用いてもよい。ブレポリマー法におけるイソシアネート基導入反応は、常温~200℃、反応時間として0.1~50時間の範囲で行われる。このとき、錫・鉛等の化合物を触媒として用いることも可能である。ブレポリマー法によって得られるイソシアネート基を含有する飽和炭化水素系重合体は、水・ポリオール化合物・ポリアミン化合物等を用いて、架橋硬化して用いられる。これらを架橋剤として用いる場合、その使用量はイソシアネート基に対し水酸基もしくはアミノ基のモル比(OHまたはNH₂/NCO)が0.5~5.0の範囲で用いられる。

【0045】ここで、ブレポリマー法においても、上記ワンショット法の時と同様に前述のポリオール化合物およびポリアミン化合物を用いることができる。本発明のシーリング材の硬化条件としては、ワンショット法、ブレポリマー法いずれの場合においても、常温~200℃、好ましくは80~150℃の温度で0.1~20時間の間で行われる。

【0046】また、本発明のシーリング材には、日光が直接あるいは間接的にあたる部分に用いられる場合、特に耐候接着性が要求されるため、光安定剤を配合してもよい。このうち光安定剤として、好ましいのはニッケル系光安定剤として市販のものである。その具体例としては、例えば、ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル、ジエチルジチオカルバミン酸ニッケル、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケルジチオカーバメート塩類、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンニッケル、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-2-エチルヘキシルアミンニッケル、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-トリエタノールアミンニッケル等のニッケル錯体、ニッケルビス(オクチルフェニル)スルフィド、イソプロピルキサンテン酸ニッケル、等のニッケル化合物が例示できる。これらの光安定剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この光安定剤の配合量は、飽和炭化水素系重合体100重量部に対して0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部が更に好ましい。光安定剤の配合量がこの範囲を下回るとガラスに対する耐候接着性が発現できなくなる場合がある。一方、この範囲を上回ると、配合物の物性、及び作業性が低下する可能性があり、また、コスト面からも好ましくない。

【0047】その他、前述の3つ全ての方法のSSG構法用シーリング剤においても、補強剤や充填剤として一般的に使用されている無機系のものが使用でき、必要に応じてその他の充填剤、接着性付与剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えば炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム、カーボンブラック等を挙げる事ができる。

【0048】このうち、可塑剤は流動特性を調整し、作業性をよくするためのものであり、一般的に使用されている可塑剤が使用できるが、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体と相溶性のよいものが好ましい。相溶性のよい可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等が挙げられるが、その中でも好ましくは不飽和結合を含まない水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレンなどの炭化水素系化合物類が好ましい。これらの可塑剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。さらに単独では相溶性が悪い可塑剤についても、上記炭化水素系化合物類との併用により相溶性を良好にすれば使用できる。

【0049】本発明には、必要に応じて接着付与剤を添加してもよい。この代表例としては、シランカップリング剤を挙げる事ができる。但しシランカップリング剤以外の接着性付与剤も用いることができる。シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下加水分解性ケイ素基という）及びそれ以外の官能基を有する化合物である。具体的には、加水分解性基として既に例示した基を挙げる事ができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の速い点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。加水分解性ケイ素基以外の官能基としては、1級、2級、3級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシ基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等を例示できる。これらの内、1級、2級、3級のアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレート等が好ましく、イソシアネート基、エポキシ基が特に好ましい。

シランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -

ウレイドプロピルプロピルトリメトキシシラン、 n - β -(n -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、 n - β -(n -カルボキシメチルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリシラン(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類； γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げる事ができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、ブロックイソシアネートシラン、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0050】また、シランカップリング剤以外の接着性付与剤として、分子中にエポキシ基やイソシアネート基を持つ化合物(イソシアネートの多量体も含む)も勿論使用することに何ら差し支えない。本発明に用いる接着性付与剤は、反応性珪素基含有飽和炭化水素系重合体100部(重量部、以下同様)に対し、0.01~20部の範囲で使用される。特に、0.1~10部の範囲で使用するのが好ましい。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

また、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるTi-O-C結合を有する有機チタン化合物の添加も、接着性を発現させることができる。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタンのほか、オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有するものなど一般的なチタネートカップリング剤が使用できる。

【0051】粘着性付与剤としては、各種粘着性付与樹脂が使用できるが、本発明の飽和炭化水素系重合体との

相溶性を考慮すると、テルペン系、テルペンフェノール系、さらに水素添加された脂環族系石油樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂が好ましい。これらの粘着付与樹脂は、もちろん単体でも2種以上の混合物として添加してもよい。

【0052】さらに、必要に応じ硬化物の耐熱・耐候性を向上させるために種々の酸化防止剤・紫外線吸収剤等の添加剤を加えてもよい。本発明の組成物においては、1液組成物及び2液組成物のいずれも可能である。本発明の組成物は主にSSG構法用シーリング材として有用であり、構造用シーリング材のみならず防水用シーリング材としても使用することができる。本発明の組成物はノンプライマーで被着体に対して強固に自着するが、さらに、プライマー等を使用することにより、ガラス、石材、セラミック、木材、合成樹脂、金属等のような広範囲の基材に強固に接着するため、種々のタイプのSSG構法用シーリング材として使用することが可能である。

【0053】以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【0054】

【実施例】

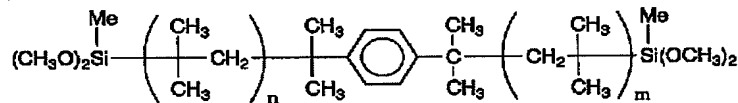
製造例1

飽和炭化水素系重合体の製造

1Lの耐圧ガラス製オートクレーブにP-DCC（下記化合物A）7.5mmolを入れ、攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けた後、内部を窒素置換した。

【0055】その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、トルエン330mL、ヘキサン141mLを導入した。次いで添加剤α-ピコリン3.0mmolを添加した。次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが113g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻した。

*



【0063】実施例1および比較例1

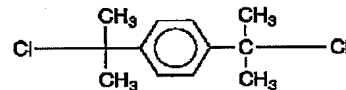
製造例1で得られた重合体100部に対し、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナ

【0056】次に、重合容器内が-70℃で安定していることを確認し、TiCl₄ 7.18g（3.8mmol）を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、2時間経過した時点で、アリトリメチルシラン2.57g（22.5mmol）を添加した。さらに1時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。次に有機層を純水により3回洗浄した後分液し、溶剤を減圧留去することにより、アリル末端のイソブチレンポリマーを得た。

【0057】尚、化合物Aの構造は下記に示す通りである。

【0058】

【化9】



【0059】次いで、こうして得られたアリル末端のイソブチレンポリマー100gを、n-ヘプタン50mLに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.2[eq./アリル基]、白金（ビニルシロキサン）錯体 1×10^{-4} [eq./アリル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で 1640cm^{-1} のオレフィン由来の吸収が消失したのを確認し、反応を停止した。

【0060】反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性ケイ素を有するイソブチレンポリマーが得られた。こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、Mn及びMw/MnをGPC法により、また末端構造を $300\text{MHz}^1\text{H-NMR}$ 分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5~7.5ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン：0.0~0.1ppm及びメトキシプロトン：3.5~3.4）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。ポリマーの分析値は、Mn=11416、Mn/Mw=1.47、Fn（シリル）=1.95であった（数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリル官能基数はイソブチレンポリマー1分子当たりの個数）。

【0061】重合体の構造は次のとおりである。

【0062】

【化10】

プロセスPS-32）90部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトSS）30部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名E

DS-D10A) 100部、タルク(丸尾カルシウム(株)製、商品名LMR) 100部、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 5部、老化防止剤(チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010) 1部、(チバガイギー(株)製、商品名ヌビン327) 1部、(三共(株)製、商品名サノールLS-770) 1部、光安定剤(三新化学(株)製、商品名サندانTNC) 3部、(ACC(株)製、商品名CYASORB UV-1084) 3部、光硬化性樹脂(東亜合成(株)製、商品名アロニクスM400) 3部、チクソ性付与剤(楠本化成(株)製、商品名ディスパロン#305) 3部、シランカップリング剤(日本ユニカー(株)製、商品名Y-9030) 4部、(日本ユニカー(株)製、商品名A-187) 2部を加え、三本ペイントロールでよく混練し主剤とした。また、パラフィン基プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32) 10部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトss) 20部、硬化触媒(日東化成(株)製、商品名U-220) 4部、カーボンブラック(三菱化成(株)製、商品名CB#30) をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行うことにより硬化剤を調整した。引張試験用サンプルは、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス、あるいはアルミ基材をH*

*型に組み、上記の主剤と、硬化剤を12:1の重量比になるように秤量し、充分混練した後、配合物を充填した後、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日。

【0064】H型引張試験用に用いた基材は、JIS A 5758-1992に準拠したフロートガラス(広苑社製:日本シーリング材工業会指定、寸法:3×5×0.5cm)、

JISA 5758-1992に準拠した陽極酸化アルミ(広苑社製:日本シーリング材工業会指定、寸法:5×5×0.5cm)、またはJIS H 4000に準拠した純アルミニウム(太佑基材製:A1100P、寸法:5×5×0.2cm)、

熱線反射ガラス(商品名:KL、寸法:5×5×0.6cm)、熱線反射ガラス(商品名:KLS、寸法:5×5×0.6cm)、熱線反射ガラス(商品名:SGY-32、TCB-35、寸法:5×5×0.6cm)の7種である。これらの被着体は、配合物を充填

する前に、メチルエチルケトン(和光純薬製:特級)で洗浄し、清浄な綿布でふいた。先述の方法で作製したH型引張試験サンプルは、JIS A 5758-1992規定の引張

接着性試験方法に従って、温度23℃、湿度65±5%の恒温室中、引張速度50mm/minの条件で行った。表中の凝集破壊(CF)・薄層破壊(TCF)・界面破壊(AF)の割合は、引張試験後の破断面を目視にて評価した割合である。

【0065】
【表1】

表1. 接着性試験結果

| | 基材 | 50% 引張り応力 | 最大 引張り応力 | 最大荷重 時の伸び | CF (%) | TCF (%) | AF (%) |
|-----------------|---------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------|---------|--------|
| | | M50 (kgf/cm ²) | Tmax (kgf/cm ²) | E _{max} (%) | | | |
| 実施例1 PIB | フロートガラス | 7.98 | 8.78 | 65 | 100 | 0 | 0 |
| | 陽極酸化アルミ | 7.86 | 9.52 | 76 | 100 | 0 | 0 |
| | 純アルミ | 8.05 | 8.92 | 66 | 100 | 0 | 0 |
| | KL | 7.81 | 8.05 | 56 | 100 | 0 | 0 |
| | SGY-32 | 8.21 | 9.09 | 61 | 100 | 0 | 0 |
| | TCB-35 | 8.25 | 9.40 | 61 | 100 | 0 | 0 |
| | KLS | 8.18 | 8.44 | 57 | 100 | 0 | 0 |
| 比較例1 SE-9500 | フロートガラス | 6.35 | 9.36 | 119 | 100 | 0 | 0 |
| | 陽極酸化アルミ | 7.11 | 9.64 | 98 | 100 | 0 | 0 |
| | 純アルミ | 6.75 | 9.61 | 103 | 100 | 0 | 0 |
| | KL | 6.57 | 9.57 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| | SGY-32 | 6.80 | 9.32 | 96 | 100 | 0 | 0 |
| | TCB-35 | 6.81 | 9.60 | 105 | 100 | 0 | 0 |
| | KLS | 6.82 | 9.13 | 99 | 100 | 0 | 0 |

【0066】表1よりわかるとおり、PIBを用いた実施例1、比較例1共に、全ての被着体に凝集破壊となり、良好な接着性を示していることが確認された。実施例2および比較例2実施例1で作成したH型接着性試験サンプルおよびシリコン系SSG構法用シーリング材

(T社製、商品名SE-9500)にて実施例と同一の基材を用い耐候接着性試験を行った結果をそれぞれ実施例2および比較例2として表2に示す。耐候接着性試験は、光源にサンシャインカーボンを用い、ブラックパネル温度を63℃に設定したスガ試験機株式会社製サン

シャイン・スーパーロングライフ・ウェザーメーターWE *【0067】

L-SUN-HC中にH型引張試験用サンプルを入れ、1000 【表2】

時間後に取り出し、H型機械特性を測定した。 *

表2. 耐候接着性試験結果

| | 基材 | 50% | 最大 | 最大荷重 | 破壊状態 | | |
|-----------------|---------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|--------|---------|--------|
| | | 引張り応力 | 引張り応力 | 時の伸び | CF (%) | TCF (%) | AF (%) |
| | | M50 (kgf/cm ²) | Tmax (kgf/cm ²) | E max (%) | | | |
| 実施例2 PIB | フロートガラス | 6.49 | 8.14 | 73 | 100 | 0 | 0 |
| | SGY-32 | 6.26 | 7.65 | 61 | 100 | 0 | 0 |
| | SS-14 | 7.60 | 6.63 | 62 | 100 | 0 | 0 |
| | KLS | 8.18 | 8.44 | 57 | 100 | 0 | 0 |
| 比較例2 SE-9500 | フロートガラス | 6.34 | 7.89 | 98 | 100 | 0 | 0 |
| | SGY-32 | 6.77 | 9.63 | 112 | 100 | 0 | 0 |
| | SS-14 | 6.30 | 8.97 | 120 | 100 | 0 | 0 |
| | KLS | 6.22 | 8.08 | 99 | 100 | 0 | 0 |

【0068】表2よりわかるとおり、シリコン系SSG構法用シーリング材を用いた比較例2と同様に、PIBを用いた実施例2でも、全ての被着体に対し凝集破壊の傾向を示し、良好な耐候接着性を有することが確認された。

実施例3および比較例3

実施例1で作成した配合物およびシリコン系SSG構法用シーリング材（T社製、商品名SE-9500）を用い、それぞれ5ミリ厚のシート状サンプルを作製した。試験用サンプルは、上記の主剤と硬化剤を、実施例においては12：1の重量比、比較例においては10：1の重量比になるように秤量し、充分混練した。

配合物を充填した後、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日。次いで、兵庫県神戸市兵庫区地方において、屋外（南面45度傾斜）に曝露後の、試験片の埃付着性を観察した結果を表3に示す。

【0069】

【表3】

表3. 埃付着性試験結果

| 条件 | 実施例3 判定 | 比較例3 判定 |
|------|------------|------------|
| 1ヶ月 | 5 | 2 |
| 3ヶ月 | 5 | 1 |
| 6ヶ月 | 5 | 1 |
| 12ヶ月 | 4~5 | 1 |

・南面45度曝露

・評価基準：5点法

5点：全く汚染がない

1点：汚染が著しくシーラント表面が見えない

【0070】実施例4および比較例4

実施例1で作成した配合物およびシリコン系SSG構法用シーリング材（T社製、商品名SE-9500）を用い、それぞれ幅20ミリ×深さ10ミリの目地に充填した。試験用サンプルは、上記の主剤と硬化剤を、実施例においては12：1の重量比、比較例においては10：1の重量比になるように秤量し、充分混練した。

配合物を充填した後、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日。被着*

*体は、御影石（ポーチョン（韓国産）、30cm×30cm×2cm）、大理石（リンカーンホワイト（米国産、20cm×20cm×2cm）およびビアンコカラー（イタリア産）20cm×20cm×2cm）の3種類である。次いで、兵庫県神戸市兵庫区地方において、屋外（南面45度傾斜）に曝露後の、試験片周囲の汚染状態を観察した結果を表4に示す。

【0071】

【表4】

表4. 屋外曝露による石材汚染性の評価

| 条件 | 実施例4 | P I B | 比較例4 | S E - 9 5 0 0 |
|------|------|-------|------|---------------|
| | 御影石 | 大理石 | 御影石 | 大理石 |
| 1ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |
| 6ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |
| 9ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |
| 12ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |

・プライマーD使用

【0072】実施例5および比較例5

実施例1で作成した配合物およびシリコン系SSG構法用シーリング材（T社製、商品名SE-9500）を用い、それぞれ幅20ミリ×深さ6ミリの目地に充填した。試験用サンプルは、上記の主剤と硬化剤を、実施例においては12：1の重量比、比較例においては10：1の重量比になるように秤量し、充分混練した。

配合物を充填した後、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日。被着※

※体は、フロートガラス（25cm×25cm×2cm）、熱線反射ガラス（C社製、商品名スカイレックス、25cm×15cm×1.2cm）の2種類である。、兵庫県神戸市兵庫区地方において、屋外（南面45度傾斜）に曝露後の、試験片周囲の汚染状態を観察した結果を表5に示す。

【0073】

【表5】

表5. 屋外曝露によるガラス汚染性の評価

| 条件 | 実施例5 | P I B | 比較例5 | S E - 9 5 0 0 |
|------|---------|---------|---------|---------------|
| | フロートガラス | 熱線反射ガラス | フロートガラス | 熱線反射ガラス |
| 1ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |
| 6ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |
| 9ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |
| 12ヶ月 | 汚染なし | 汚染なし | 汚染あり | 汚染あり |

・プライマーD使用

【0074】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物を、SSG用途に用いた場合、その適用されるガラスである、フロートガラス、表面処理された各種熱線反射ガラス等の被着体に対して長期間にわたり安定した接着性を発現する。本発明の組成物が硬化することによって得られるゴム状物

は、ガラスに対する汚染が無く、耐候性、耐候接着性、耐熱性、耐水接着性が従来のシリコン系シーリング材並に良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】はSSG構法の概念図である。

【図1】

